

N/C

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050520	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/06561	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 26/07/1999	
Anmelder			
BASF AKTIENGESELLSCHAFT			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 00/06561

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGENANE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 415, November 1998 (1998-11), Seiten 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 Seite 1446 -Seite 1447 ---	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28. Juli 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, Seite 10; XP002150496 Zusammenfassung & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20. Dezember 1985 (1985-12-20) ---	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20. Oktober 1959 (1959-10-20) Ansprüche ---	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29. März 1966 (1966-03-29) Ansprüche ---	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7. November 1990 (1990-11-07) Ansprüche Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 57 ---	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22. Oktober 1987 (1987-10-22) Ansprüche ---	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26 ---	1,2,4-6
P, X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25 Ansprüche -----	1,2,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/00/06561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 1262261	B	NONE		
DE 1187603	B	NONE		
DE 1183491	B	NONE		
GB 879506	A	NONE		
JP 60258211	A	20-12-1985	JP 5050525 B	29-07-1993
US 2909574	A	20-10-1959	NONE	
US 3242641	A	29-03-1966	NONE	
EP 0395857	A	07-11-1990	DE 3914817 A AT 110047 T AU 620987 B AU 5473590 A BG 60554 B BR 9002090 A CA 2015789 A CS 9002220 A DD 294245 A DE 59006810 D ES 2058640 T FI 94623 B HU 54332 A, B JP 2306926 A JP 2726138 B KR 9706883 B NO 178297 B PT 93819 A, B RU 2058976 C US 5177282 A ZA 9003391 A	08-11-1990 15-09-1994 27-02-1992 08-11-1990 28-08-1995 13-08-1991 05-11-1990 15-01-1992 26-09-1991 22-09-1994 01-11-1994 30-06-1995 28-02-1991 20-12-1990 11-03-1998 30-04-1997 20-11-1995 08-01-1991 27-04-1996 05-01-1993 27-02-1991
DE 3612443	A	22-10-1987	NONE	
WO 9840450	A	17-09-1998	US 6080905 A AU 6671598 A EP 0964904 A US 6124517 A	27-06-2000 29-09-1998 22-12-1999 26-09-2000
WO 9959943	A	25-11-1999	US 6124517 A AU 3668999 A	26-09-2000 06-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 00/06561

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C7/12 C07C7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X ✓	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7. März 1968 (1968-03-07) Ansprüche ---	1,2,4-6
X ✓	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. Februar 1965 (1965-02-25) Ansprüche ---	1,2,4-6
X ✓	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17. Dezember 1964 (1964-12-17) Ansprüche ---	1,2,4-6
X ✓	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11. Oktober 1961 (1961-10-11) Ansprüche Seite 3, Zeile 10 – Zeile 13 ---	1,2,4-10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)	
International application No. PCT/EP00/06561	Applicant's or agent's file reference 0050/050520
International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
Applicant UHR, Hermann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

 in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

20 January 2001 (20.01.01)

 in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer S. Mafla Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

REPLACED BY
ART 34 PCT

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050520	WEITERES VORGEHEN	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 26/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C7/12		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		

Datum der Einreichung des Antrags 20/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 24.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sen, A Tel. Nr. +49 89 2399 8328



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*
Beschreibung, Seiten:

1-5 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 eingegangen am 06/09/2001 mit Schreiben vom 06/09/2001

2. **Hinsichtlich der Sprache:** Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06561

D1: DE 12 62 261 B
D2: DE 11 87 603 B
D3: DE 11 83 491 B
D4: GB 879 506 A
D5: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4; abstract no. 24768u
D6: US-A-2 909 574
D7: US-A-3 242 641
D8: EP-A-0 395 857
D9: DE 36 12 443 A
D10: WO 98 40450 A
D11: WO 99 59943 A
D12: Research Disclosure, Nr. 415, Seiten 1445-1451 (1998)

SEKTION V:

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom zur Reinigung über eine Absorptionsschicht leitet.

Die vorliegende Anmeldung erfüllt das in Artikel 33(2) PCT genannte Kriterium nicht, weil das Gegenstand der Ansprüche im Hinblick auf den gegebenen Stand der Technik nicht neu ist.

Die Verwendung eines Adsorptionsmittels zur Verringerung des Gehaltes an Verunreinigungen in Olefinen, Olefingemischen und oleinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen ist bekannt: siehe D1: Patentanspruch; siehe D2: Patentanspruch; Spalte 1, Zeile 20; siehe D3: Patentanspruch; siehe D4: Patentansprüche; Seite 3, Zeilen 10-13; siehe D5: Zusammenfassung; siehe D6: Ansprüche, Spalte 5, Zeilen 35-65; siehe D7: Ansprüche; siehe D8: Patentansprüche; Spalte 4, Zeilen 14-17 und 53-57; siehe D9: Ansprüche; siehe D10: Ansprüche; Seite 8, Zeilen 27-34; siehe D11: Seite 8, Zeilen 20-25; Ansprüche; siehe D12: das ganze Dokument. Der Entgegenhaltung D6 ist ganz deutlich zu entnehmen, dass **das Verfahren zur Reinigung von Olefinen auch in Alkylierungsverfahren eingesetzt und verwendet wird.**

Die Anmeldung erfüllt das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium nicht.

Die im Stand der Technik zitierten, eingesetzten Adsorptionsmittel eignen sich ganz allgemein zur Behandlung üblicher monoolefinhaltiger Kohlenwasserstoffgemische, **mit**

dem Ziel den darin enthaltenen Anteil an Verunreinigungen zu verringern. Zu den üblicherweise in solchen Kohlenwasserstoffgemischen enthaltenen Verunreinigungen, e.g. Katalysatorgiften, zählen sauerstoffhaltige Verbindungen, sowie stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen.

Es ist daher unklar, inwiefern das Verfahren auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht, da aus dem Stand der Technik bereits hervorgeht, dass, zum Beispiel zur Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren, durch das Behandeln der Olefine enthaltenden Zuführströmen mit den beschriebenen Adsorptionsmitteln ein monoolefinhaltiges Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten wird, das einen reduzierten Gehalt an sauerstoff-, stickstoff- und/oder schwefelhaltigen Verunreinigungen aufweist. In der Beschreibung auf Seite 2, Zeilen 16-21 wird erwähnt, dass dieses Behandeln der Kohlenwasserstoffgemische "auch für Olefine enthaltende Zuführströme in anderen Verfahren verwendet werden kann, bei denen Katalysatoren zum Einsatz kommen". Eine Übertragung der aus den Entgegenhaltungen bekannten Reinigungsverfahren ist für den Fachmann naheliegend.

Der Schutzbereich der Ansprüche umfaßt Adsorbentien, die sich in ihrer Molekülstruktur sehr unterscheiden. So stellt sich die Frage, wie man die erfinderische Tätigkeit von so weitgefaßten "Verbindungen" feststellen kann, wenn eigentlich keine Angaben über eine Wirkung vorliegen.

SEKTION VIII:

In keiner der vorliegenden Beispielen wird ein Alkylierungsverfahren beschrieben, bei dem Olefine enthaltenden Zuführströmen zur Reinigung über eine Adsorptionsschicht geleitet werden.

Wenn die Beschreibung zur Auslegung der Ansprüche herangezogen wird, wird den Eindruck erweckt, dass diese Ansprüche nicht im beanspruchten Umfang gestützt sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom zur Reinigung über eine Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufuhrströme über eine Adsorptionsschicht leitet.

We claim:

1. A process for purifying olefin-containing feed streams in
5 polymerization or alkylation processes, which comprises
passing the feed stream over an adsorption layer.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the adsorption layer
comprises carbon black, activated carbon, aluminum oxides,
10 silica gels, natural or synthetic aluminates, silicates,
aluminum silicates or zeolites.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the adsorption
layer comprises a zeolite of the type ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12,
15 ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, beta-zeolite, zeolite Y,
dealuminated zeolite Y, mordenites, zeolite MCM-22, MCM-41,
MCM-49 or MCM-56.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the
20 adsorption layer is located in a fixed-bed reactor.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the
feed stream is passed over the adsorption layer at from 0 to
300°C and a pressure in the range from 1 to 45 bar.
25
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the
olefin used is ethylene or propylene.
7. A process for preparing alkylbenzenes by catalytic reaction
30 of benzene and olefins, wherein the feed stream containing
the olefin is pretreated by a process as claimed in any of
claims 1 to 5.
8. A process as claimed in claim 7, wherein the catalysts used
35 are Lewis acids or zeolites.
9. A process as claimed in claim 7 or 8, wherein the reaction is
carried out in the liquid or gaseous phase.
- 40 10. A process as claimed in any of claims 7 to 9, wherein
benzene-containing feed streams are also passed over an
adsorption layer.

Purification of olefin-containing feed streams in polymerization or alkylation processes

5

Abstract

A process for purifying olefin-containing feed streams in polymerization or alkylation processes comprises passing the feed 10 stream over an adsorption layer. Alkylbenzenes can be prepared by catalytic reaction of benzene and olefins which have been passed over an adsorption layer.

15

20

25

30

35

40

45

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050520	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06561	International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (day/month/year) 26 July 1999 (26.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 7/12, 7/13		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 January 2001 (20.01.01)	Date of completion of this report 24 September 2001 (24.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06561

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-5, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-9, filed with the letter of 06 September 2001 (06.09.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	YES
	Claims	1-9 NO
Inventive step (IS)	Claims	YES
	Claims	1-9 NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9 YES
	Claims	NO

2. Citations and explanations

D1: DE-B-12 62 261
D2: DE-B-11 87 603
D3: DE-B-11 83 491
D4: GB-A-879 506
D5: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 105, No. 4; abstract no. 24768u
D6: US-A-2 909 574
D7: US-A-3 242 641
D8: EP-A-0 395 857
D9: DE-A-36 12 443
D10: WO-A-98/40450
D11: WO-A-99/59943
D12: Research Disclosure, No. 415, pages 1445-1451 (1998)

The application relates to a method for producing alkylbenzenes by catalytically reacting benzene and olefins. The method is characterised in that the supply stream containing the olefin is guided through an absorption layer for purification purposes.

The present application does not satisfy the criterion stipulated in PCT Article 33(2), since the

subject matter of the claims is not novel over the cited prior art.

The use of absorption means for reducing the amount of impurities in olefins, olefin mixtures and olefin-containing hydrocarbon mixtures is known: see D1: the claim; D2: the claim and column 1, line 20; D3: the claim; D4: the claims and page 3, lines 10-13; D5: the abstract; D6: the claims and column 5, lines 35-65; D7: the claims; D8: the claims and column 4, lines 14-17 and 53-57; D9: the claims; D10: the claims and page 8, lines 27-34; D11: page 8, lines 20-25 and the claims; and D12: the entire document. It is extremely clear from D6 that the method for purifying olefins is also used in alkylation methods.

The application does not satisfy the criterion stipulated in PCT Article 33(3). The absorption means cited and used in the prior art are perfectly suitable for treating conventional hydrocarbon mixtures containing monoolefins **in order to reduce the amount of impurities contained therein**. The impurities usually contained in such hydrocarbon mixtures, for example catalytic poisons, also include oxygenic compounds and nitrogenous and sulphurous compounds.

It is therefore unclear to what extent the method involves an inventive step, since the prior art already shows that in order to improve catalytic activity, for example, treating supply streams containing olefins with the absorption means described produces a hydrocarbon mixture containing monoolefins that has less oxygenic, nitrogenous

and/or sulphurous impurities. Page 2, lines 16-21 of the description states that this treatment of hydrocarbon mixtures "can also be used for supply streams containing olefins in other methods in which catalysts are used". It is obvious to a person skilled in the art to transfer the purification method known from the citations.

The scope of protection of the claims comprises absorbents having very different molecular structures. This raises the question of how the inventive step of such different "compounds" can be determined when there is no actual indication of effect.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

None of the present examples describes an alkylation method in which supply streams containing olefins are fed through an absorption layer for purification purposes.

If the description is used to interpret the claims, the impression is created that the claimed scope of these claims is not fully protected.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07383 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 7/12, 7/13

[DE/DE]; Max-Beckmann-Strasse 22c, D-67227 Frankenthal (DE). VODRAZKA, Wolfgang [DE/DE]; Am Rosenbühl 21, D-67251 Freinsheim (DE). MITULLA, Konrad [DE/DE]; Zum Gutshof 26, D-67071 Ludwigshafen (DE). DOSCH, Jürgen [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 12, D-67063 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06561

(22) Internationales Anmelddatum:
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 144.3 26. Juli 1999 (26.07.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UHR, Hermann

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING OLEFIN-CONTAINING SUPPLY FLOWS IN POLYMERISATION OR ALKYLATION PROCESSES

A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON OLEFINE ENTHALTENDEN ZUFUHRSTRÖMEN IN POLYMERISATIONS- ODER ALKYLIERUNGSVERFAHREN

WO 01/07383

(57) Abstract: The present invention relates to a method for purifying olefin-containing supply flows in polymerisation or alkylation processes, wherein said method involves feeding the supply flow through an adsorption layer. The invention also relates to methods for producing alkylbenzenes by the catalytic reaction of benzene and olefins fed through an adsorption layer.

W0

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, wobei man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet, sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzenen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, die über eine Adsorptionsschicht geleitet wurden.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Altenzeichen

PCT/EP 00/06561

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C7/12 C07C7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7. März 1968 (1968-03-07) Ansprüche	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. Februar 1965 (1965-02-25) Ansprüche	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17. Dezember 1964 (1964-12-17) Ansprüche	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11. Oktober 1961 (1961-10-11) Ansprüche Seite 3, Zeile 10 - Zeile 13	1,2,4-10
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

19. Oktober 2000

07/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Gevt. J

INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Intern	extern
Aktenzeichen PCT/EP 00/06561	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 415, November 1998 (1998-11), Seiten 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 Seite 1446 -Seite 1447 ---	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28. Juli 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, Seite 10; XP002150496 Zusammenfassung & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20. Dezember 1985 (1985-12-20) ---	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20. Oktober 1959 (1959-10-20) Ansprüche ---	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29. März 1966 (1966-03-29) Ansprüche ---	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7. November 1990 (1990-11-07) Ansprüche Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 57 ---	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22. Oktober 1987 (1987-10-22) Ansprüche ---	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26 ---	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25 Ansprüche ---	1,2,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 1262261	B	NONE		
DE 1187603	B	NONE		
DE 1183491	B	NONE		
GB 879506	A	NONE		
JP 60258211	A	20-12-1985	JP 5050525 B	29-07-1993
US 2909574	A	20-10-1959	NONE	
US 3242641	A	29-03-1966	NONE	
EP 0395857	A	07-11-1990	DE 3914817 A AT 110047 T AU 620987 B AU 5473590 A BG 60554 B BR 9002090 A CA 2015789 A CS 9002220 A DD 294245 A DE 59006810 D ES 2058640 T FI 94623 B HU 54332 A, B JP 2306926 A JP 2726138 B KR 9706883 B NO 178297 B PT 93819 A, B RU 2058976 C US 5177282 A ZA 9003391 A	08-11-1990 15-09-1994 27-02-1992 08-11-1990 28-08-1995 13-08-1991 05-11-1990 15-01-1992 26-09-1991 22-09-1994 01-11-1994 30-06-1995 28-02-1991 20-12-1990 11-03-1998 30-04-1997 20-11-1995 08-01-1991 27-04-1996 05-01-1993 27-02-1991
DE 3612443	A	22-10-1987	NONE	
WO 9840450	A	17-09-1998	US 6080905 A AU 6671598 A EP 0964904 A US 6124517 A	27-06-2000 29-09-1998 22-12-1999 26-09-2000
WO 9959943	A	25-11-1999	US 6124517 A AU 3668999 A	26-09-2000 06-12-1999

Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch 10 katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen.

Ethylbenzol wird überwiegend durch katalytische Alkylierung von Benzol mit Ethylen erhalten. Als Katalysatoren werden in flüssiger Phase Aluminiumchlorid und in der Gasphase Lewis-Säuren oder 15 synthetische Zeolithe verwendet. Zeolithe sind hochaktive Katalysatoren sowohl für die Alkylierung als auch für die Transalkylierung. Obwohl die Zeolithkatalysatoren weniger anfällig auf Wasser, Schwefel und andere Katalysatorgifte reagieren, verlieren sie mit der Zeit Ihre Aktivität und müssen periodisch regeneriert 20 werden.

Zur Verlängerung der Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren für Alkylierungsreaktionen wurden verschiedene Verfahren vorschlagen. Die WO 98/07673 beschreibt die Alkylierung von Benzol 25 mit beispielsweise Propylen. Das Benzol wurde durch Überleitung über Mordenite vorbehandelt.

Nach der WO 89/12613 kann die Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren bei der Transalkylierung von Polyalkylbenzolen durch Zusatz 30 von gasförmigem Wasserstoff verlängert werden.

Die US 5,030,786 schlägt vor, bei der Alkylierungs- oder Transalkylierungsreaktion an Zeolithkatalysatoren den Wassergehalt im Aromatenzufuhrstrom auf unter 100 ppm zu senken. Die WO 93/00992 35 findet dagegen, daß insbesondere in der Anfahrphase der Zeolithkatalysator bei der Alkylierung oder Transalkylierung ein Mindestwassergehalt von mehr als 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Katalysatorzusammensetzung, aufweisen sollte.

40 Die überwiegende Menge an Ethylen wird in Steamcrackern erzeugt. Die Ethylengehalt liegt in der Regel über 99,9 Gewichtsprozent. Daneben enthält es in geringen Mengen Schwefel, Sauerstoff, Acetylen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Neben der Herstellung von Ethylbenzol wird Ethylen in großen Mengen zur 45 Polymerisation zu Polyethylenen wie HDPE, LDPE und LLDPE

verwendet. Insbesondere für die Polymerisation wird ein sogenanntes "polymer grade ethylen" eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Verfahren zur 5 Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zu finden. Des Weiteren sollte ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer und Verringerung der Recyclierungszeiten von Alkylierungs- bzw. Transalkylierungskatalysatoren bei der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Olefinen, insbesondere an Zeolithkatalysatoren, gefunden werden. 10

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren gefunden, wobei man den Zuführstrom über eine Adsorptions- 15 schicht leitet.

Prinzipiell kann das Verfahren auch für Olefine enthaltende Zuführströme in anderen Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet ist es jedoch für die Polymerisations- und Alkylierungs- 20 verfahren, bei denen Katalysatoren, die auf geringste Mengen an Verunreinigungen empfindlich sind, zum Einsatz kommen.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen 2 bis 10 zu entnehmen.

25 Für die Adsorptionschicht eignen sich kohlenstoffhaltige Adsorbentien, wie Ruß, Aktivkohle oder Kohlenstoffmolekulsiebe, sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe und Molekularsiebe. Struktur, Eigenschaften und Herstellung von Zeolithen sind beispielsweise in Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck, John Wiley&Sons, 1974; Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd Ed. W.M. Meier und D. H. Olson, Butterworth-Heinemann, 1992 oder Handbook of Molecular Sieves, R. 30 Szostak, Chapman&Hall, New York, 1992 beschrieben. Bevorzugte Zeolithe sind solche vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält. Weiterhin bevorzugt sind Tonerde oder aktiviertes 35 Aluminiumoxid, insbesondere für alkalische Verunreinigungen. Gelegentlich werden auch Fuller-Erden verwendet. Aufgrund der Oberflächeneigenschaften werden für organische und nicht polare Verunreinigungen bevorzugt Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel eingesetzt.

Im allgemeinen werden die Adsorbentien in Form von Kugeln, Stäbchen oder Granulaten mit einer Außenabmessung von 1 bis 10 mm eingesetzt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Adsorbern mit festen, bewegten oder fluidisierten Betten abschnittsweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Besonders bevorzugt befindet sich die Adsorptionschicht in einem Festbettreaktor. Zweckmäßigerweise verwendet man zwei oder mehrere Festbettadsorber,

10 die wechselseitig für die Reinigung des Olefinstromes bzw. für die Regeneration betrieben werden können. Die Größe des Adsorbers hängt von der Art und Menge der Verunreinigungen und den gewünschten Regenerierungszyklen ab.

15 Im allgemeinen wird der Olefin-Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionschicht geleitet.

Bevorzugt werden als Olefin Ethylen oder Propylen eingesetzt.

20 Besonders bevorzugt setzt man "polymer-grade" Ethylen ein. Typische Spezifikationswerte für Ethylen finden sich in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, Vol. A10, Seite 87 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol 9, Seite 907.

25 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung von Ethylen oder Propylenzufuhrströmen bei der katalytischen Alkylierung von Benzolen verwendet, insbesondere durch Lewis-Säuren oder Zeolithkatalysierte Alkylierungsreaktionen. Solche Verfahren sind z. B. in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol A10, Seiten 35 bis 43 beschrieben. Besonders bevorzugt wird es in der Zeolith-katalysierten Alkylierung oder Transalkylierung von Benzol und Ethylen eingesetzt. Solche Verfahren und geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in US 5,902,917, US 4,891,448, US 5,081,323, US 5,198595, US 5,243,116 oder WO 98/07673 beschrieben.

Bei den Zeolith-katalysierten Alkylierungen wird für die Adsorptionsschicht besonders bevorzugt ein Zeolit vom gleichen Typ des 40 für den Katalysator verwendeten Zeolithen bzw. mit ähnlichen Porendurchmessern und Porengrößenverteilung verwendet.

Zweckmäßigerweise wird bei der Alkylierung von Benzol neben dem Ethylen bzw. Propylenzufuhrstrom auch die Benzol oder Alkyl- und 45 Polyalkylbenzol enthaltende Zufuhrströme über eine entsprechende Adsorptionschicht geleitet. Als Adsorptionsmittel können hierfür

die für den Olefinzufuhrstrom verwendeten Adsorptionsmittel verwendet werden.

Beispiele

5

Beispiel 1

330 kg vorgetrocknetes Ethylen mit 6 ppb (10^{-9} kg/kg) organisch gebundenem Stickstoff (TON) aus dem Steam-Cracker der BASF

10 Aktiengesellschaft in Ludwigshafen wurden eine Woche bei Raumtemperatur über eine 5000 mm lange Säule, mit einem Durchmesser von 50 mm geleitet. Die Säule war mit 330 g Selexsorb COS® (Füllhöhe 2000 mm) gefüllt. Der Ethylenstrom betrug dabei 26 Liter/Min. Danach wurde das Adsorbens 5 h mit 300°C heißem
15 Stickstoff (20 Liter/h) gespült. Bei dieser Behandlung wurden die absorbierten, basischen, stickstoffhaltigen Verbindungen vom Selexsorb COS desorbiert. Der Stickstoff wurde durch Waschflaschen geleitet in denen sich 0,1 n H₂SO₄ befanden. Die basischen Verbindungen wurden dabei in ihre schwefelsauren
20 Salze überführt. Der Gehalt an N-haltigen basischen Verbindungen in der Waschflüssigkeit wurde nach der Chemilumineszenz-Methode (ASTM D 6069) ermittelt.

Beispiele 2 bis 4

25

Beispiel 1 wurde mit den in der Tabelle angegebenen Adsorbensien wiederholt. In den Beispielen 3 und 4 wurde die Desorption durch Eluieren des Adsorbens mittels 1 n H₂SO₄ realisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Wieder-
30 auffindungsrate ist ein Maß für die Adsorptionswirkung.

35

40

45

Tabelle: Reinigung von Ethylen mit 6 ppb TON (gesamter organisch gebundener Stickstoff)

5	Bei- spiel	Adsorbens	Desorption	Adsorbierte Menge TON** in 10^{-9} kg N/kg Ethylen	Wiederauf- findungsrate in %
10	1	Selexsorb COS	Stickstoff, 300°C	4	67
	2	Sylobead MS 544 HP	Stickstoff, 300°C	2	33
15	3	Amberlyst 36 W	1 n H_2SO_4	5	83
	4	Tonsil CO 614 G	1 n H_2SO_4	5	83

Adsorbensien:

- A: Selexsorb COS, aktiviertes Aluminiumoxid der Firma Alcoa
- B: Sylobead MS 544 HP, hochporöses, kristallines Aluminiumsilikat der Firma Crace Davison, Porendurchmesser ungefähr 10 Å
- C: Amberlyst 36 W, Sulfoniertes Divinylbenzol/Styrol-Copolymer der Firma Rohm und Haas
- 25 D: Tonsil CO 614 G, Aluminiumsilikat der Firma Süd-chemie

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufahrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufahrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man den das Olefin enthaltenden Zufahrstrom gemäß den Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 vorbehandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufahrströme über eine Adsorptionsschicht leitet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 00/06561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C7/12 C07C7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7 March 1968 (1968-03-07) claims	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25 February 1965 (1965-02-25) claims	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17 December 1964 (1964-12-17) claims	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11 October 1961 (1961-10-11) claims page 3, line 10 - line 13	1,2,4-10
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL ARCH REPORT

Inter	ntl Application No
PCT/EP 00/06561	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, no. 415, November 1998 (1998-11), pages 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 page 1446 -page 1447 —	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28 July 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, page 10; XP002150496 abstract & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20 December 1985 (1985-12-20) —	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20 October 1959 (1959-10-20) claims —	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29 March 1966 (1966-03-29) claims —	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7 November 1990 (1990-11-07) claims column 4, line 53 - line 57 —	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22 October 1987 (1987-10-22) claims —	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17 September 1998 (1998-09-17) claims page 8, line 21 - line 26 —	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25 November 1999 (1999-11-25) page 8, line 20 - line 25 claims —	1,2,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Klasse Aktenzeichen

PCT/EP 00/06561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1262261 B		KEINE		
DE 1187603 B		KEINE		
DE 1183491 B		KEINE		
GB 879506 A		KEINE		
JP 60258211 A	20-12-1985	JP 5050525 B		29-07-1993
US 2909574 A	20-10-1959	KEINE		
US 3242641 A	29-03-1966	KEINE		
EP 0395857 A	07-11-1990	DE 3914817 A AT 110047 T AU 620987 B AU 5473590 A BG 60554 B BR 9002090 A CA 2015789 A CS 9002220 A DD 294245 A DE 59006810 D ES 2058640 T FI 94623 B HU 54332 A, B JP 2306926 A JP 2726138 B KR 9706883 B NO 178297 B PT 93819 A, B RU 2058976 C US 5177282 A ZA 9003391 A		08-11-1990 15-09-1994 27-02-1992 08-11-1990 28-08-1995 13-08-1991 05-11-1990 15-01-1992 26-09-1991 22-09-1994 01-11-1994 30-06-1995 28-02-1991 20-12-1990 11-03-1998 30-04-1997 20-11-1995 08-01-1991 27-04-1996 05-01-1993 27-02-1991
DE 3612443 A	22-10-1987	KEINE		
WO 9840450 A	17-09-1998	US 6080905 A AU 6671598 A EP 0964904 A US 6124517 A		27-06-2000 29-09-1998 22-12-1999 26-09-2000
WO 9959943 A	25-11-1999	US 6124517 A AU 3668999 A		26-09-2000 06-12-1999

Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch 10 katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen.

Ethylbenzol wird überwiegend durch katalytische Alkylierung von Benzol mit Ethylen erhalten. Als Katalysatoren werden in flüssiger Phase Aluminiumchlorid und in der Gasphase Lewis-Säuren oder 15 synthetische Zeolithe verwendet. Zeolithe sind hochaktive Katalysatoren sowohl für die Alkylierung als auch für die Transalkylierung. Obwohl die Zeolithkatalysatoren weniger anfällig auf Wasser, Schwefel und andere Katalysatorgifte reagieren, verlieren sie mit der Zeit Ihre Aktivität und müssen periodisch regeneriert 20 werden.

Zur Verlängerung der Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren für Alkylierungsreaktionen wurden verschiedene Verfahren vorschlagen. Die WO 98/07673 beschreibt die Alkylierung von Benzol 25 mit beispielsweise Propylen. Das Benzol wurde durch Überleitung über Mordenite vorbehandelt.

Nach der WO 89/12613 kann die Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren bei der Transalkylierung von Polyalkylbenzolen durch Zusatz 30 von gasförmigem Wasserstoff verlängert werden.

Die US 5,030,786 schlägt vor, bei der Alkylierungs- oder Transalkylierungsreaktion an Zeolithkatalysatoren den Wassergehalt im Aromatenzufuhrstrom auf unter 100 ppm zu senken. Die WO 93/00992 35 findet dagegen, daß insbesondere in der Anfahrphase der Zeolithkatalysator bei der Alkylierung oder Transalkylierung ein Mindestwassergehalt von mehr als 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Katalysatorzusammensetzung, aufweisen sollte.

40 Die überwiegende Menge an Ethylen wird in Steamcrackern erzeugt. Die Ethylengehalt liegt in der Regel über 99,9 Gewichtsprozent. Daneben enthält es in geringen Mengen Schwefel, Sauerstoff, Acetylen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Neben der Herstellung von Ethylbenzol wird Ethylen in großen Mengen zur 45 Polymerisation zu Polyethylenen wie HDPE, LDPE und LLDPE

2

verwendet. Insbesondere für die Polymerisation wird ein sogenanntes "polymer grade ethylen" eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Verfahren zur 5 Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zu finden. Des Weiteren sollte ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer und Verringerung der Recyclierungszeiten von Alkylierungs- bzw. Transalkylierungskatalysatoren bei der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Olefinen, insbesondere an Zeo- 10 lithkatalysatoren, gefunden werden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren gefunden, wobei man den Zuführstrom über eine Adsorptions- 15 schicht leitet.

Prinzipiell kann das Verfahren auch für Olefine enthaltende Zuführströme in anderen Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet ist es jedoch für die Polymerisations- und Alkylierungs- 20 verfahren, bei denen Katalysatoren, die auf geringste Mengen an Verunreinigungen empfindlich sind, zum Einsatz kommen.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen 2 bis 10 zu entnehmen.

25 Für die Adsorptionschicht eignen sich kohlenstoffhaltige Adsorbentien, wie Ruße, Aktivkohle oder Kohlenstoffmolekulsiebe, sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe und Molekularsiebe. Struktur, Eigenschaften und Herstellung von Zeolithen sind beispielsweise in Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck, John Wiley&Sons, 1974; Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd Ed. W.M. Meier und D. H. Olson, Butterworth-Heinemann, 1992 oder Handbook of Molecular Sieves, R. 30 Szostak, Chapman&Hall, New York, 1992 beschrieben. Bevorzugte Zeolithe sind solche vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält. Weiterhin bevorzugt sind Tonerde oder aktiviertes 35 Aluminiumoxid, insbesondere für alkalische Verunreinigungen. Gelegentlich werden auch Fuller-Erden verwendet. Aufgrund der Oberflächeneigenschaften werden für organische und nicht polare Verunreinigungen bevorzugt Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel eingesetzt.

3

Im allgemeinen werden die Adsorbentien in Form von Kugeln, Stäbchen oder Granulaten mit einer Außenabmessung von 1 bis 10 mm eingesetzt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Adsorbern mit festen, bewegten oder fluidisierten Betten abschnittsweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Besonders bevorzugt befindet sich die Adsorptionschicht in einem Festbettreaktor. Zweckmäßigerweise verwendet man zwei oder mehrere Festbettadsorber,

10 die wechselseitig für die Reinigung des Olefinstromes bzw. für die Regeneration betrieben werden können. Die Größe des Adsorbers hängt von der Art und Menge der Verunreinigungen und den gewünschten Regenerierungszyklen ab.

15 Im allgemeinen wird der Olefin-Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionschicht geleitet.

Bevorzugt werden als Olefin Ethylen oder Propylen eingesetzt.

20 Besonders bevorzugt setzt man "polymer-grade" Ethylen ein. Typische Spezifikationswerte für Ethylen finden sich in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, Vol. A10, Seite 87 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol 9, Seite 907.

25 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung von Ethylen oder Propylenzufuhrströmen bei der katalytischen Alkylierung von Benzolen verwendet, insbesondere durch Lewis-Säuren oder Zeolithe katalysierte Alkylierungsreaktionen. Solche

30 Verfahren sind z. B. in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol A10, Seiten 35 bis 43 beschrieben. Besonders bevorzugt wird es in der Zeolith-katalysierten Alkylierung oder Transalkylierung von Benzol und Ethylen eingesetzt. Solche Verfahren und geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in US 5,902,917,

35 US 4,891,448, US 5,081,323, US 5,198595, US 5,243,116 oder WO 98/07673 beschrieben.

Bei den Zeolith-katalysierten Alkylierungen wird für die Adsorptionsschicht besonders bevorzugt ein Zeolit vom gleichen Typ des

40 für den Katalysator verwendeten Zeolithen bzw. mit ähnlichen Porendurchmessern und Porengrößenverteilung verwendet.

Zweckmäßigerweise wird bei der Alkylierung von Benzol neben dem Ethylen bzw. Propylenzufuhrstrom auch die Benzol oder Alkyl- und

45 Polyalkylbenzol enthaltende Zufuhrströme über eine entsprechende Adsorptionschicht geleitet. Als Adsorptionsmittel können hierfür

4

die für den Olefinzufuhrstrom verwendeten Adsorptionsmittel verwendet werden.

Beispiele

5

Beispiel 1

330 kg vorgetrocknetes Ethylen mit 6 ppb (10^{-9} kg/kg) organisch gebundenem Stickstoff (TON) aus dem Steam-Cracker der BASF

10 Aktiengesellschaft in Ludwigshafen wurden eine Woche bei Raumtemperatur über eine 5000 mm lange Säule, mit einem Durchmesser von 50 mm geleitet. Die Säule war mit 330 g Selexsorb COS® (Füllhöhe 2000 mm) gefüllt. Der Ethylenstrom betrug dabei 26 Liter/Min. Danach wurde das Adsorbens 5 h mit 300°C heißem
15 Stickstoff (20 Liter/h) gespült. Bei dieser Behandlung wurden die absorbierten, basischen, stickstoffhaltigen Verbindungen vom Selexsorb COS desorbiert. Der Stickstoff wurde durch Waschflaschen geleitet in denen sich 0,1 n H₂SO₄ befanden. Die basischen Verbindungen wurden dabei in ihre schwefelsauren
20 Salze überführt. Der Gehalt an N-haltigen basischen Verbindungen in der Waschflüssigkeit wurde nach der Chemilumineszenz-Methode (ASTM D 6069) ermittelt.

Beispiele 2 bis 4

25

Beispiel 1 wurde mit den in der Tabelle angegebenen Adsorbensien wiederholt. In den Beispielen 3 und 4 wurde die Desorption durch Eluieren des Adsorbens mittels 1 n H₂SO₄ realisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Wieder-
30 auffindungsrate ist ein Maß für die Adsorptionswirkung.

35

40

45

5

Tabelle: Reinigung von Ethylen mit 6 ppb TON (gesamter organisch gebundener Stickstoff)

5	Bei- spiel	Adsorbens	Desorption	Adsorbierte Menge TON** in 10 ⁻⁹ kg N/kg Ethylen	Wiederauf- findungsrate in %
10	1	Selexsorb COS	Stickstoff, 300°C	4	67
	2	Sylobead MS 544 HP	Stickstoff, 300°C	2	33
15	3	Amberlyst 36 W	1 n H ₂ SO ₄	5	83
	4	Tonsil CO 614 G	1 n H ₂ SO ₄	5	83

Adsorbensien:

A: Selexsorb COS, aktiviertes Aluminiumoxid der Firma Alcoa
 20 B: Sylobead MS 544 HP, hochporöses, kristallines Aluminiumsilikat der Firma Crace Davison, Porendurchmesser ungefähr 10 Å
 C: Amberlyst 36 W, Sulfoniertes Divinylbenzol/Styrol-Copolymer der Firma Rohm und Haas
 25 D: Tonsil CO 614 G, Aluminiumsilikat der Firma Süd-chemie

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminat, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Adsorptionsschicht in einem Festbettreaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionsschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom gemäß den Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 vorbehandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufuhrströme über eine Adsorptionsschicht leitet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/06561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C7/12 C07C7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7 March 1968 (1968-03-07) claims	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25 February 1965 (1965-02-25) claims	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17 December 1964 (1964-12-17) claims	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11 October 1961 (1961-10-11) claims page 3, line 10 - line 13	1,2,4-10
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Index no. Application No.
PCT/EP 00/06561

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, no. 415, November 1998 (1998-11), pages 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 page 1446 -page 1447	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28 July 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, page 10; XP002150496 abstract & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20 December 1985 (1985-12-20)	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20 October 1959 (1959-10-20) claims	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29 March 1966 (1966-03-29) claims	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7 November 1990 (1990-11-07) claims column 4, line 53 - line 57	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22 October 1987 (1987-10-22) claims	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17 September 1998 (1998-09-17) claims page 8, line 21 - line 26	1,2,4-6
P,X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25 November 1999 (1999-11-25) page 8, line 20 - line 25 claims	1,2,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 00/06561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 1262261 B		NONE		
DE 1187603 B		NONE		
DE 1183491 B		NONE		
GB 879506 A		NONE		
JP 60258211 A	20-12-1985	JP 5050525 B		29-07-1993
US 2909574 A	20-10-1959	NONE		
US 3242641 A	29-03-1966	NONE		
EP 0395857 A	07-11-1990	DE 3914817 A AT 110047 T AU 620987 B AU 5473590 A BG 60554 B BR 9002090 A CA 2015789 A CS 9002220 A DD 294245 A DE 59006810 D ES 2058640 T FI 94623 B HU 54332 A, B JP 2306926 A JP 2726138 B KR 9706883 B NO 178297 B PT 93819 A, B RU 2058976 C US 5177282 A ZA 9003391 A	08-11-1990 15-09-1994 27-02-1992 08-11-1990 28-08-1995 13-08-1991 05-11-1990 15-01-1992 26-09-1991 22-09-1994 01-11-1994 30-06-1995 28-02-1991 20-12-1990 11-03-1998 30-04-1997 20-11-1995 08-01-1991 27-04-1996 05-01-1993 27-02-1991	
DE 3612443 A	22-10-1987	NONE		
WO 9840450 A	17-09-1998	US 6080905 A AU 6671598 A EP 0964904 A US 6124517 A	27-06-2000 29-09-1998 22-12-1999 26-09-2000	
WO 9959943 A	25-11-1999	US 6124517 A AU 3668999 A	26-09-2000 06-12-1999	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen
PCT/EP 00/06561

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C7/12 C07C7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Minderprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Minderprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 62 261 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 7. März 1968 (1968-03-07) Ansprüche ---	1,2,4-6
X	DE 11 87 603 B (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 25. Februar 1965 (1965-02-25) Ansprüche ---	1,2,4-6
X	DE 11 83 491 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 17. Dezember 1964 (1964-12-17) Ansprüche ---	1,2,4-6
X	GB 879 506 A (SHELL RESEARCH) 11. Oktober 1961 (1961-10-11) Ansprüche Seite 3, Zeile 10 - Zeile 13 ---	1,2,4-10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipes oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundener Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abeandadatum des Internationalen Recherchenberichts
19. Oktober 2000	07/11/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abteilungsleiter
PCT/EP 00/06561

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OLIGOMERISIERUNG VON MONOOLEFINEN" RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 415, November 1998 (1998-11), Seiten 1445-1451, XP000824939 Havant ISSN: 0374-4353 Seite 1446 -Seite 1447	1-6
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28. Juli 1986 (1986-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 24768u, Seite 10; XP002150496 Zusammenfassung & JP 60 258211 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 20. Dezember 1985 (1985-12-20)	1-6
X	US 2 909 574 A (R. A. WOODLE) 20. Oktober 1959 (1959-10-20) Ansprüche	1-10
X	US 3 242 641 A (E. C. MAKIN JR) 29. März 1966 (1966-03-29) Ansprüche	1-6
X	EP 0 395 857 A (HÜLS CHEMISCHE WERKE AG) 7. November 1990 (1990-11-07) Ansprüche Spalte 4, Zeile 53 - Zeile 57	1-6
X	DE 36 12 443 A (ERDÖLCHEMIE GMBH) 22. Oktober 1987 (1987-10-22) Ansprüche	1,2,4,5
X	WO 98 40450 A (AMOCO CORPORATION) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26	1,2,4-6
P, X	WO 99 59943 A (BP AMOCO CORPORATION) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 8, Zeile 20 - Zeile 25 Ansprüche	1,2,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 00/06561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1262261 B		KEINE		
DE 1187603 B		KEINE		
DE 1183491 B		KEINE		
GB 879506 A		KEINE		
JP 60258211 A	20-12-1985	JP	5050525 B	29-07-1993
US 2909574 A	20-10-1959	KEINE		
US 3242641 A	29-03-1966	KEINE		
EP 0395857 A	07-11-1990	DE	3914817 A	08-11-1990
		AT	110047 T	15-09-1994
		AU	620987 B	27-02-1992
		AU	5473590 A	08-11-1990
		BG	60554 B	28-08-1995
		BR	9002090 A	13-08-1991
		CA	2015789 A	05-11-1990
		CS	9002220 A	15-01-1992
		DD	294245 A	26-09-1991
		DE	59006810 D	22-09-1994
		ES	2058640 T	01-11-1994
		FI	94623 B	30-06-1995
		HU	54332 A, B	28-02-1991
		JP	2306926 A	20-12-1990
		JP	2726138 B	11-03-1998
		KR	9706883 B	30-04-1997
		NO	178297 B	20-11-1995
		PT	93819 A, B	08-01-1991
		RU	2058976 C	27-04-1996
		US	5177282 A	05-01-1993
		ZA	9003391 A	27-02-1991
DE 3612443 A	22-10-1987	KEINE		
WO 9840450 A	17-09-1998	US	6080905 A	27-06-2000
		AU	6671598 A	29-09-1998
		EP	0964904 A	22-12-1999
		US	6124517 A	26-09-2000
WO 9959943 A	25-11-1999	US	6124517 A	26-09-2000
		AU	3668999 A	06-12-1999